

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-317757

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月26日

G 01 N 27/30  
27/46J-7363-2G  
M-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 グルコースセンサ

⑯ 特 願 昭62-153668

⑰ 出 願 昭62(1987)6月19日

⑱ 発 明 者	南 海 史 朗	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	河 栗 真 理 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	末 次 佐 知 子	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 松 き よ み	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	森 垣 健 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 林 茂 雄	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑲ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑲ 代 理 人	弁理士 中尾 敏男	外 1 名	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

グルコースセンサ

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 絶縁性基板に形成された少くとも測定極と対極からなる電極系を備え、酵素と電子受容体と試料液の反応に際しての物質濃度変化を電気化学的に前記電極系で検知し、前記試料中のグルコース濃度を測定するグルコースセンサであって、前記電極系上に吸水性高分子とグルコースオキシダーゼおよびムタロターゼとからなる酵素反応層を形成したことを特徴とするグルコースセンサ。
- (2) 吸水性高分子が、カルボキシメチルセルロース系、ビニルピロリドン系、デンプン系、ゼラチン系、アクリル酸塩系、ビニルアルコール系、無水マレイン酸系からなる群のいずれかもしくはそれらの混合物である特許請求の範囲第1項記載のグルコースセンサ。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、種々の微量の試料中のグルコース濃度について、試料液を希釈することなく迅速かつ簡易に定量することのできるグルコースセンサに関するものである。

## 従来の技術

従来、血液などの生体試料中の特定成分について、試料液の希釈や攪拌などの操作を行なうことなく高精度に定量する方式としては、第4図に示すようなバイオセンサが提案されている。このバイオセンサは、絶縁基板13に白金などからなる測定極8と対極9およびそれぞれのリード10、11を埋設し、これらの電極系の露出部を酸化還元酵素および電子受容体を含む多孔体12と測定妨害物質を識別するための透過膜10で覆ったものである。試料液を多孔体12上へ滴下すると、試料液に多孔体中の電子受容体が溶解して試料液中の糖質との間で酵素反応が進行し、電子受容体が還元される。この間に、試料液は電極上へ降下する。

電極上では前記の還元された電子受容体を電気化学的に酸化し、このとき得られた酸化電流値から、試料液中のグルコースなどの基質濃度が求められるものであった。

#### 発明が解決しようとする問題点

しかしこのような従来の構成では、センサとして一応使用できるが、電極上への試料反応液の降下が不均一になり、電極面が十分に濡れないため、気泡が残留したり、電極面積が減少するという現象が生じ、測定値が不安定で、再現性が悪かった。

本発明はこのような問題点を解決するもので、測定極及び対極上に吸水性高分子とグルコースオキシダーゼおよびムタロターゼからなる酵素反応層を設けることにより、試料中のグルコースを高精度、高感度に安定して定量することができるディスプレイ型タイプのグルコースセンサを提供するものである。

#### 問題点を解決するための手段

本発明は上記問題点を解決するため、絶縁性の基板に形成された少くとも測定極と対極からなる

により、必要な厚さの薄膜を電極上に直接形成することができるという利点がある。

#### 作用

上記構成により、電極上へ降下した試料液は電極上の酵素反応層に吸収され、電極上に密着し、電極面を十分に覆ったゲル層が安定に形成されるため、電極の濡れの不均一性や気泡の残留は解消でき、安定した電気化学的測定ができる。また同時に測定感度も向上する。

#### 実施例

以下、本発明の一実施例について説明する。

第1図は本発明のグルコースセンサの一実施例における断面図であり、第2図はその構成部分の分解図である。ポリエチレンテレフタレートからなる絶縁性基板1にスクリーン印刷により導電性カーボンペーストを印刷し、加熱乾燥することにより、測定極2と対極3からなる電極系と、それぞれのリード部2'、3'を形成する。次に電極系を部分的に覆い、一定の電極面積が得られるように、絶縁性ペーストを前記同様に印刷、乾燥して

電極系上に、吸水性高分子とグルコースオキシダーゼおよびムタロターゼからなる酵素反応層を設けたものである。これにより、電子受容体が溶解した試料液が酵素反応層の吸水性高分子に吸収され、電極上にゲル化した均一な試料液の液膜層が形成され安定な測定を行うことができる。また同時に、 $\alpha$ -D-グルコースが $\beta$ -D-グルコースに変換されることにより、測定感度も向上する。

水を吸収してゲル化する吸水性高分子として、天然高分子類では、デンプン系、セルロース系、アルギン酸系、ガム類、タンパク質系などがあり、合成高分子類では、ビニル系、アクリル酸系、無水マレイン酸系、水性ウレタン系、ポリ電解質系など種々あるが、特に、デンプン系、カルボキシメチルセルロース系、ゼラチン系、アクリル酸塩系、ビニルアルコール系、ビニルピロリドン系、無水マレイン酸系のものが好ましい。これらは、単独または混合物、共重合体であっても良い。これらの高分子は容易に水溶液とすることができるので、適当な濃度の水溶液を塗布、乾燥すること

絶縁層4を形成する。多孔体7は保持枠5で保持されている。前記多孔体7は、フェリシアン化カリウム200ppmをリン酸緩衝液(pH5.6)1mlに溶解した液をセルロース紙に含浸、乾燥して作製したものである。6は酵素反応層であり、吸水性高分子としてカルボキシメチルセルロースを用い、このものの0.5%水溶液1mlにグルコースオキシダーゼとムタロターゼを各々2000ユニット溶解した液を、電極上へ直接塗布、乾燥して得たものである。

上記構成のグルコースセンサの多孔体7へ試料液としてグルコース水溶液を滴下し、2分後に測定極2の電位を0.2V/800で掃引した。滴下されたグルコースは多孔体7に担持されたフェリシアンを溶解し、電極上へ降下する。このとき、電極上に密着し、電極全面を覆ったフェリシアン化カリウム、グルコースオキシダーゼおよびムタロターゼを含む吸水性高分子による水溶性ゲルからなる酵素反応層が形成される。上記のアノード方向への掃引により、酵素反応で生成したフェロシ

アン化カリウムが測定極で酸化され、酸化電流のピークが得られる。このピーク電流は試料中のグルコース濃度に対応している。

第3図に、ピーク電流とグルコース濃度との関係を示す。図中Aは、本発明のカルボキシメチルセルロース、グルコースオキシダーゼ、ムタロターゼからなる酵素反応層を設けた場合である。またBは、ムタロターゼを含まない以外は前記同様に作製した場合である。本発明のAは良い直線を示し、ムタロターゼを含まないBに比較して応答が30%高くなっている。この感度の向上はムタロターゼの作用で試料液の $\alpha$ -D-グルコースが、 $\beta$ -D-グルコースに変換され、以降の反応が進んだものと思われる。

一方、図には示していないが、吸水性高分子を用いずかつ、前記2種の酵素を多孔体7にフェリシアン化カリウムとともに担持した場合には、電極上に気泡が残る場合が見られ、ピーク電流値が不安定であった。

上記実施例では、測定極と対極のみの二極電極

系について述べたが、参照極を加えた三電極方式にすれば、より正確な測定が可能である。

また、電子受容体としては、上記実施例に用いたフェリシアン化カリウム以外にも、p-ベンゾキノン、フェナジンメトサルフェートなども使用できる。さらに、上記実施例のセンサは酵素として、上記実施例のグルコースオキシダーゼ以外のアルコールオキシダーゼ、コレステロールオキシダーゼ等を用いれば、アルコールセンサ、コレステロールセンサなどにも用いることができる。

#### 発明の効果

以上のように本発明のグルコースセンサは、電極系の上を吸水性高分子とグルコースオキシダーゼおよびムタロターゼからなる酵素反応層で覆うことにより、高感度でかつ安定した応答を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例であるグルコースセンサの断面図、第2図はその分解斜視図、第3図はグルコースセンサの応答特性図、第4図は従来

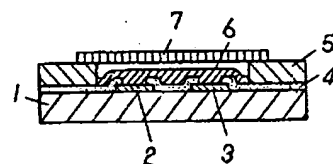
のバイオセンサの断面図である。

1……絶縁性基板、2……測定極、3……対極、  
4……絶縁層、5……酵素反応層、  
6……多孔体

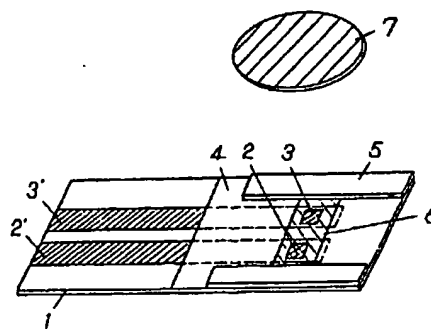
代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

1 - 絶縁性基板  
2 - 測定極  
3 - 対極  
4 - 絶縁層  
5 - 保持層  
6 - 酵素反応層  
7 - 多孔体

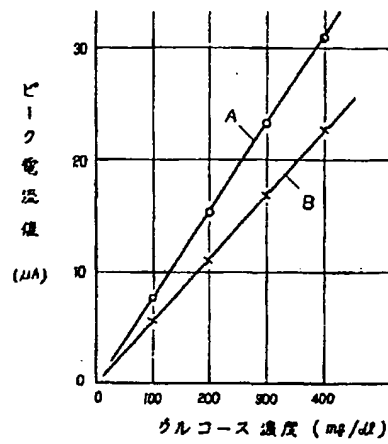
第1図



第2図



第 3 図



第 4 図

